

EP 13283 (2)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AF

PUBLICATION NUMBER : 02034597
PUBLICATION DATE : 05-02-90

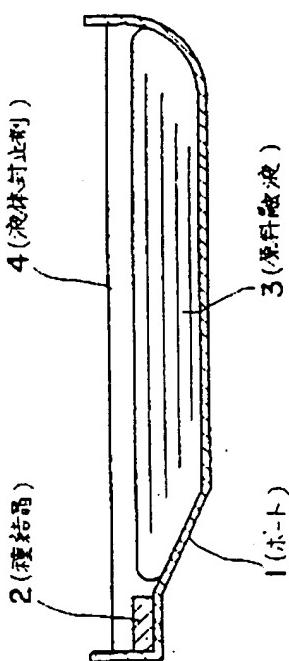
APPLICATION DATE : 26-07-88
APPLICATION NUMBER : 63186500

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : YAMASHITA MASASHI; FUJITA
KEIICHIRO; MATSUMOTO KAZUHISA;

INT.CL. : C30B 29/42 C30B 27/00 C30B 27/02 //
H01L 21/208

TITLE : GROWING METHOD FOR GAAS
SINGLE CRYSTAL BY HORIZONTAL
BRIDGMAN METHOD



ABSTRACT : PURPOSE: To cause growth of an undoped semi-insulative GaAs single crystal having low dislocation by using a GaAs crystal of high carbon impurity content as a starting material and PBN as a boat material, and excepting using B₂O₃ as liquid sealant the growth of a GaAs single crystal by the horizontal Bridgman method.

CONSTITUTION: A GaAs crystal having $\geq 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ concn. of carbon impurity adjusted by the LEC process is prep'd. previously as a starting material. A melt 3 of the starting material is charged to a boat 1 made of PBN, and covered with a liquid sealant 4 consisting of B₂O₃. Further, a seed crystal 2 is arranged to one end of the boat 1, and a single crystal of GaAs is grown by the horizontal Bridgman method. Since a GaAs crystal having a specified value or above of carbon impurity is used as the starting material together with a means for preventing mixing of Si, a GaAs single crystal having undoped semi-insulating characteristic is obtd. by the Bridgman method.

COPYRIGHT: (C) JPO

Docket # 3442
Inv. T. Kawase et al.
SN: 081843, 124

3442

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AC

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02074597 A

(43) Date of publication of application: 14.03.90

(51) Int. Cl C30B 29/42
 C30B 11/04
 // H01L 21/208

(21) Application number: 63225152

(22) Date of filing: 08.09.88

(71) Applicant: HITACHI CABLE LTD

(72) Inventor: MIZUNIWA SEIJI
 KURIHARA TORU
 HATTORI AKIO
 AOYAMA MASAYOSHI

(54) CHROMIUM-DOPED SEMI-INSULATIVE
 GALLIUM-ARSENIC SINGLE CRYSTAL AND
 PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the thermal stability and quality of the subject single crystal by adding carbon to the single crystal in a concentration having a specific relation with the concentration of silicon remained in the single crystal.

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{\text{st}}$$

I

CONSTITUTION: The Cr-doped semi-insulated GaAs single crystal contains carbon in a concentration n_c satisfying both the equations I and II with a concentration n_{st} of Si remained in the single crystal and has a specific resistance of $\geq 10^6 \Omega\text{-cm}$. When the subject single crystal is produced by a horizontal boat method using a quartz boat, the carbon is doped in an amount required to give the concentration n_c satisfying the equations I and II, thereby providing the thermally stable Cr-doped semi-insulated GaAs single crystal. Since wetting is not produced between the crystal and the quartz boat, the crack, distortion, transformation, etc., of the crystal is not generated, thereby providing the single crystal having a high quality.

$$n_{\text{st}} - n_c \leq 4, 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

II

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

② 公開特許公報 (A)

平2-74597

③ Int.CI.

C 30 B 29/42
11/04
// H 01 L 21/208

識別記号

府内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)3月14日

T

8518-4C
8518-4C
7630-5F

新規請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑤ 発明の名称: クロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶およびその製造方法

⑥ 特願 昭63-225152

⑦ 出願 昭63(1988)9月8日

⑧ 発明者 水野 清治 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日高工場内

⑨ 発明者 粟原 徹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日高工場内

⑩ 発明者 服部 昭夫 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社日高工場内

⑪ 発明者 青山 正義 茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内

⑫ 出願人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑬ 代理人 弁理士 薄田 利泰

明細書

1. 発明の名称 クロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) クロムをドープした半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶において、該単結晶中に残留する残留シリコンの濃度n_cに対し、

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{sl} \quad \dots (a)$$

$$n_{sl} - n_c \leq 4, 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度n_cのカーボンを含有し、10⁶ Ω·cm以上の抵抗値を有することを特徴とするクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶。

(2) 一端に純結晶を既存原料であるガリウムまたはガリウム・ヒ素単結晶とドーパントであるクロムを入れた樹形ポートを反応管の一端に配置し、該反応管の他端にはヒ素を配置し、

前記反応管内を加熱して前記樹形ポート内にガリウム・ヒ素融液を生成させた後、該ガリウム・ヒ素融液に前記単結晶を接触させつつ冷却して前記ガリウム・ヒ素の単結晶を育成するクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶の製造方法において、前記単結晶中に残留する残留シリコンの濃度n_{s1}に対し、

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_c < n_{sl} \quad \dots (a)$$

$$n_{sl} - n_c \leq 4, 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度n_cとなるのに必要な量のカーボンをドープすることを特徴とするクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(成膜上の利用分野)

本発明は、クロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素(GaAs)単結晶およびその製造方法に関するものである。

【從示の技術】

焼形ポート法を用いて得られるクロム(Cr)ドープ半絶縁性GaAsウェハは、比抵抗が高い($\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)、転位密度が小さい($\sim 5000 \text{ cm}^{-2}$)等の特徴があり、被体封止引上法(SEC法)を用いて得られるウェハと比較して用いられている。GaAsにCrをドープする理由は、石英ポートから導入する浅いドナーレベルを有するシリコン(Si)に対し、深いアクセプターレベルを有するCrをより多く添加することによりSiによる不純物の影響を補償するためである。半絶縁性、すなわち比抵抗 $> 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の関係を得るには(c)式の関係を満足する必要がある。

$$n_{cr} > n_{si}$$

… (c)

但し、 n_{cr} : Crの濃度、 n_{si} : Siの濃度。
〔発明が解決しようとする課題〕

上述したように石英ポートを用いて半絶縁性のGaAs単結晶を製造する場合は、ポートから脱

が低下することが知られている。これは、Crが表面から外部拡散(out diffusion)することにより、(c)式を満足できない場合が生じたためである。この傾向はCr濃度 n_{cr} が低くなる程顕著となり、安定した品質が得られない恐れがある。

本発明の目的は、熱的に安定なクロムドープ半絶縁性ガリウム・ヒ素単結晶およびその製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、GaAs単結晶中に残留する純度シリコン濃度 n_{si} に対し、

$$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq n_{cr} < n_{si} \quad \dots (a)$$

$$n_{si} - n_{cr} \leq 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \dots (b)$$

の両式を満足する濃度 n_{cr} のカーボンを含むし、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗を有する第1の発明と、焼形ポート法によるCrドープ半絶縁性GaAs単結晶の製造方法において、上記(a)式及び(b)式を満足する濃度 n_{cr} となるのに必要な量のカーボンをドープして製造するようにした第2の発明とにより、熱的に安定なCrドープ半絶縁性GaAs単結晶が得られるようにして目的の達成を計っている。

入するSiの濃度レベルを補償するためCrドープが行なわれているが、導入するSi量が多い場合はさらに多量のCrを添加しなければならない。しかしCrの偏析係数は約 6×10^{-4} と小さいため結晶中に導入し難く、Cr濃度が高くなつた結晶成長の後半では過酸浴火となって析出を生じてしまう。

そこで、Siの導入を抑制する必要があるが、現在Siの量を低減する方法としては、酸素を添加する方法やPBN(バイロリティック空化ポロン)ポートを使用する方法等が採用されている。しかし、酸素を添加する方法において石英ポートを使用した場合、単結晶後邊においてSi濃度が著しく低下するため、石英ポートと單結晶後邊との間に「ねれ」(焼付き現象)を生ずることが確認されており、この「ねれ」の発生はSi濃度 $n_{si} \leq 4.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (~0.1ppma)のときには顕著である。

またSi濃度 n_{si} が $n_{si} \geq 8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (~0.2ppma)の場合には、アニール後表面比抵抗

ボンをドープして製造するようにした第2の発明とにより、熱的に安定なCrドープ半絶縁性GaAs単結晶が得られるようにして目的の達成を計っている。

〔作用〕

本発明のCrドープ半絶縁性GaAs単結晶およびその製造方法では、浅いアクセプターレベルを有するカーボンじを用ひの(a)式および(b)式を満足するように添加することにより、CrがSiを捕獲するため、Crの添加量を少なくすることができます。

CrはSiと同様熱処理により動きにくい元素で、ウェハ上へのエピクキシャル層形成時に成長層への拡散も少ないため、熱的に安定なCrドープ半絶縁性GaAs単結晶であると言ふことができる。

また、Si量が $8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の場合は石英ポートとの「ねれ」は発生しにくく、低軽量単結晶が得られ易い。

なお、SiはGaAs結晶中で浅いドナー不純物および深いアクセプターブラ不純物の両方になり得る

両性不純物であり、従ってG₂A₃中のS₁の全てを浅いドナー不純物として扱うわけにはいかない。すなわち、正確には、浅いドナー不純物として成膜するS₁濃度(S₁⁺)は、S₁⁺ - (深いドナーレベルのS₁濃度) - (深いアクセプターレベルのS₁濃度)となり、上述の(a), (b)式中のn_{S1}は、厳密にはn_{S1}⁺とすべきものである。

また、深いドナーレベルの不純物n_DのはほとんどはS₁(n_D = n_{S1}⁺)であり、深いアクセプターレベルの不純物n_Aの場合は、原料から混入するものとしてナトリウム(Na)、カリウム(K)、マンガン(Mn)およびC等があげられるが、通常ポート法を用いてG₂A₃単結晶を初期する場合のn_Aの総量は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。従ってS₁量が比較的多目に含まれる結晶($> 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)の場合でも前記(a), (b)式を満足するようにCを添加することにより低転位で熱的に安定なビードープ半導体性単結晶を得ることができる。

[実施例]

1. $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, n_{S1} = 8, $2 \times 10^4 \text{ cm}^3$, n_C < 10^{14} cm^{-3} であった。

また、所持するウェハを振り出し二段子法を用いて比抵抗ρを測定した結果、アニール前は $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、温度850°C、水素中で30分間FP(face to face)法によりアニールした後は、 $\rho = 5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、比抵抗が低下する現象がみられた。

実施例2

G₂O₃を80mg増量した以外は実施例1と同一条件で結晶の成長を行なわせた結果、n_{cr} = 1, $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n_{S1} = 4, $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, n_C < 10^{14} cm^{-3} のG₂A₃単結晶が得られた。また比抵抗ρは、アニール前が $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後が $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ で、実施例1に比べるとアニール後の比抵抗の低下は少なかったが、単結晶が成長するとき単結晶とポートとの間に「ねれ」が発生して結晶の後端部に割れが生ずる現象がみられた。

実施例3

以下、本発明の一実施例について説明する。

実施例1

反応管内の一端に、G₂: 1000g, Cr: 430g, 氧化ガリウム(G₂O₃): 40gおよび精結晶を入れた石英ポートを置き、他端にはAs: 1110gを配設する。次に、反応管内を $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の圧力で1時間以上真空中に吸引した後封止する。真空状態に封止した反応管を横形二連式電気炉の中に設置して高炉の温度を1200°C、低炉の温度を610°Cまで上昇させこの状態で定温保持を行なう。このようにしてポート内でG₂A₃の合成分解を行なわせた後、温度勾配一定の状態でG₂A₃融液に精結晶を若干溶解させ、ポート側温度をこれより高くした状態で一定速度で降温させて単結晶の成長を行なわせる。単結晶が全部固化したならば100m/sの割合で室温まで冷却して取り出す。このようにして成長させたG₂A₃単結晶について固化率=0.1の部分でスライスしてウェハを取り出し不純物濃度を測定した結果、n_{cr} =

この実施例が実施例1, 2と異なる点はCを0.1ag増加した点にあり、この条件で実施例1と同様の方法で単結晶を成長させた結果、n_{cr} = 1, $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n_{S1} = 8, $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, n_C = 4, $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、また比抵抗ρはアニール前が $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後が $7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ でアニール後僅かに減少している。単結晶とポートとの間に「ねれ」は生じていない。

実施例4

本実施例は上記実施例に対しG₂O₃を30mgに減少させ、Cを0.14agに増量して添加した場合である。上記実施例と同様にして単結晶を成長させた結果、n_{cr} = 1, $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n_{S1} = $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, n_C = $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、比抵抗ρはアニール前 $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、アニール後 $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ で、アニール後の比抵抗の減少は僅少であった。また単結晶とポートとの間に「ねれ」は生じていない。

図1及び図2は上記各実施例の結果を略

めたしので、Cが添加されその濃度n_Cが大きい実験例3、4の場合が比抵抗ρの変化が少なく、また「ねれ」も発生せず良好な結果が得られている。

第1図は横軸がS i 濃度n_{Si}、縦軸が比抵抗ρを示すもので、両側実線はCが無添加の場合、点線がCを添加した場合を示す。両者を比較するとC添加の場合の方が明らかに比抵抗ρの変化が少なく絶対性に優れていることが認められる。

なお、同記の実験例3、4ではCを添加する場合について示したが、Cの代わりにS i より流いてクセブク量を有する不純物、例えばナトリウム(Na)、カリウム(K)、マンガン(Mn)等を添加する方法も考えられる。

一 般 性

実験例	C 濃度 (ca ⁻³)	S i 濃度 (ca ⁻³)	C 濃度 (ca ⁻⁵)	比抵抗 ρ (Ω · cm)	
				アニール前	アニール後
1	1. 3 × 10 ¹⁶	8. 8 × 10 ¹⁵	< 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁴	5 × 10 ⁴
2	1. 3 × 10 ¹⁶	4. 4 × 10 ¹⁵	< 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁴	8 × 10 ⁷
3	1. 3 × 10 ¹⁶	8 × 10 ¹⁵	4. 4 × 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁴	1 × 10 ⁷
4	1. 3 × 10 ¹⁶	1 × 10 ¹⁶	6 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁴	8 × 10 ⁷

【発明の効果】

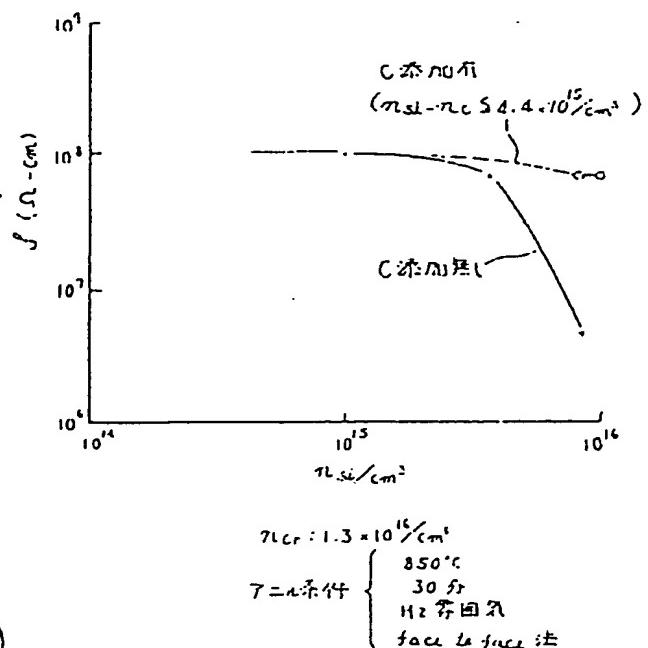
上述したように本発明によれば次のような効果が得られる。

- (1) Cの添加により結晶中のS i を低減させなくとも熱的に安定なCドープ半絶対性半結晶を得ることができる。
- (2) 結晶と石英ポートとの間に「ねれ」が生じないので、結晶の割れや歪み、転位等が発生せず商品質の単結晶を得ることができる。
- (3) 品質の向上により製品の歩留りが上昇しコスト低減を計ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法による一実験例を示す特性図で、カーボン添加有りおよび無しの場合におけるシリコン濃度対比抵抗変化特性図を示す。

第1図



代理人 兼理士 萩田利幸

